

Heterogene Katalyse, VII**Gasphasenhydrogenolyse von Polyhalogenverbindungen.****Eine Möglichkeit zur Beseitigung chemischer Gift- und Abfallstoffe [1]**

Heterogeneous Catalysis, VII

Gas Phase Hydrogenolysis of Polyhalogenated Compounds.

Possible Decontamination of Poisonous Wastes [1]

Wolfgang Roth* und Paul von Ragué Schleyer

Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **38b**, 1697-1699 (1983);

eingegangen am 5. Juli 1983

Gas Phase Hydrogenolysis.

C-Cl-Hydrogenolysis in Perchloro Compounds

Different catalysts were investigated with respect to their C-Cl-hydrogenolysis activity in perchloro compounds. C-Cl-hydrogenolysis to the parent hydrocarbon proceeds in the gas phase with a Pd/SiO₂ catalyst in the presence of H₂ at a temperature of 330 °C.

Die Hydrogenolyse der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ist eine gebräuchliche Labormethode zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Halogeniden [2]. Diese in Lösung verlaufende Reaktion verläuft gewöhnlich glatt und in guter Ausbeute. Lediglich die Hydrogenolyse von Polyhalogenverbindungen bereitet Schwierigkeiten [2].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur katalytischen Defunktionalisierung von Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart von Wasserstoff [1a-f] untersuchten wir das Verhalten von Polyhalogenverbindungen an verschiedenen Metallkatalysatoren.

Im Hinblick auf den umfangreichen Gebrauch halogener Kohlenwasserstoffe in der industriellen Produktion und auf die sich daraus ergebende Anhäufung von „Giftmüll“ ist der Prozeß der Entgiftung (d.h. Dehalogenierung) dieser Materialien zum Schutz der Biosphäre von großer aktueller Bedeutung. Zudem beinhalten diese Verbindungen synthetisches Potential. Durch ein geeignetes Verfahren könnten diese Verbindungen nach Entgiftung erneut für industrielle Prozesse zur Verfügung stehen. Neben zahlreichen, in der Literatur [3a-j]

berichteten Verfahren zur Behandlung von chlorhaltigen organischen Rückständen aus industrieller Produktion sollen hier nur zwei erwähnt werden: die Chlorolyse [4] und die kontrollierte Verbrennung [5].

Bei der großtechnisch durchgeführten Chlorolyse werden aus chlorierten organischen Abfallstoffen durch chlorierende Gasphasenspaltung Tetrachlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Diese Verbindungen finden als Lösungsmittel bzw. wichtige Zwischen- oder Ausgangsprodukte für die verschiedensten industriellen Prozesse Verwendung.






Bei der kontrollierten Verbrennung werden chlorhaltige organische Verbindungen zu Kohlendioxid und Salzsäure abgebaut.

Der große Nachteil des letzteren Verfahrens besteht im Verlust des Wertinhalts des Abfallmaterials. In einem kontinuierlich verlaufenden Hydrogenolyseprozeß in der Gasphase könnten Abfallstoffe zu Kohlenwasserstoffen entgiftet werden, deren ökonomischer Wert mit Sicherheit größer ist als der des dazu benötigten Wasserstoffgases. Im Gegensatz zur kontrollierten Verbrennung bleiben ein Teil der zur Herstellung benötigten Energie und das synthetische Potential des Abfallmaterials erhalten.

Ziel der Untersuchung war es daher, geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zu finden, um Polyhalogenverbindungen durch Kohlenstoff-Chlor-Hydrogenolyse in der Gasphase in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe zu überführen.

Alle Versuche wurden mit H₂ unter Normaldruck durchgeführt. Die Herstellung der Katalysatoren, die Durchführung der Versuche und die verwendete Apparatur wurden schon beschrieben [1a-f]. Tab. I zeigt die Anwendung verschiedener Katalysatorsysteme zur C-Cl-Hydrogenolyse von Perchlorbiphenyl (PCB).

Tab. I. Ergebnisse zur Anwendung verschiedener Katalysatoren auf PCB. Reaktionstemperatur: 330 °C; H₂-Fluß: 25 ml/min.

Katalysator	Produkt	Total yield [%]
Pd/SiO ₂		80
Pt/Re/Al ₂ O ₃		63
Fe/SiO ₂		30
Fe/Al ₂ O ₃		20
Ni/Al ₂ O ₃		63

Mit Eisen- und Nickelkatalysatoren erfolgt keine C-Cl-Hydrogenolyse. Irreversible Adsorption von Chlor führt vermutlich zu einer Veränderung der

* Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Chem. W. Roth. 0340-5087/83/1200-1697/\$ 01.00/0

- [1] a) Teil I: P. Grubmüller, W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, M. A. McKervery und J. J. Rooney, *Chem. Ber.* **113**, 1989 (1980);
b) Teil II: W. F. Maier, P. Grubmüller, I. Thies, P. M. Stein, M. A. McKervery und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **91**, 1004 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 939 (1979);
c) Teil III: J. G. Andrade, W. F. Maier, L. Zapf und P. v. R. Schleyer, *Synthesis* **802** (1980);
d) Teil IV: W. F. Maier, W. Roth, I. Thies und P. v. R. Schleyer, *Chem. Ber.* **115**, 808 (1982);
e) Teil V: W. F. Maier, K. Bergmann, W. Bleicher und P. v. R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4227;
f) Teil VI: W. F. Maier, I. Thies und P. v. R. Schleyer, *Z. Naturforsch.* **37b**, 392 (1982).
- [2] A. R. Pinder, *Synthesis* **1980**, 425.
- [3] a) E. Lahaniatis, *C. A.* **95**, 155740b (1981);
b) K. S. Kamlet, *C. A.* **95**, 85665e (1981);
c) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 81, 62.882 (29 May 1981); *C. A.* **95**, 175098b (1981);
d) R. Johnston, *C. A.* **95**, 138072t (1981);
e) J. E. Portmann und M. G. Norton, *C. A.* **95**, 48428j (1981);
f) N. W. Flynn und C. D. Wolbach, *C. A.* **95**, 12143y (1981);
g) G. T. Pis'Ko und V. I. Dmitriev, *C. A.* **95**, 208965n (1981);
h) G. Koopmann, *C. A.* **95**, 155888f (1981);
i) J. M. Harrison und R. G. Wilkinson, *Eur. Pat. Appl.* 27,745 (29. April 1981); *C. A.* **95**, 85851n (1981);
j) W. Worthy, *Chem. Eng. News* **8**, 10 (1982).
- [4] K. Weissmehl und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie Weinheim 1976.
- [5] L. Ember, *Chem. Eng. News* **19**, 29 (1982).
- [6] H. J. Prins, *Rec. Trav. Chim.* **65**, 455 (1946);
E. T. McBee, C. W. Roberts, J. D. Idol (Jr.) und R. H. Earle (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1511 (1956).
- [7] R. E. Lidor, *U. S. Patent* 2635977 (21. April 1953), *C. A.* **48**, 2769 (1954).
- [8] B. Soloway, *U. S. Patent* 2676131 (20. April 1954), *C. A.* **48**, 8473 (1954).